

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

H01M 4/48

(45) 공고일자

2001년02월01일

(11) 등록번호

10-0277796

(24) 등록일자

2000년10월13일

(21) 출원번호

10-1998-0042956

(65) 공개번호

특1999-0071411

(22) 출원일자

1998년10월14일

(43) 공개일자

1999년09월27일

(30) 우선권주장

1019980003755 1998년02월10일 대한민국(KR)

1019980012005 1998년04월06일 대한민국(KR)

(73) 특허권자

삼성에스디아이주식회사, 김순택

대한민국

442390

경기도 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자

권호진

대한민국

330-300

충청남도 천안시 성성동 산 24번지

김근배

대한민국

330-300

충청남도 천안시 성성동 산 24-1

박동곤

대한민국

140-742

서울특별시 관악구 남현동 602-211

(74) 대리인

김원호

이상현

(77) 심사청구

심사관: 김동원

(54) 출원명

리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법

요약

우수한 구조적 안정성, 열적 안정성을 가짐으로써 전지의 안전성 및 수명을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하기 위한 것으로서, 화학식 1의 결정성 분말 또는 준 결정성 분말을 제조하고, 이 결정성 분말 또는 준 결정성 분말을 금속 알록사이드 층로 코팅한 후, 열처리함으로써 표면에 금속 산화물이 표면 처리된 형태의 화학식 1의 양극 활물질을 제공한다.

[화학식 1]

(상기 식에서 $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.01$ 이고,

상기 A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

상기 B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

상기 C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이다)

대표도**도1a****명세서****도면의 간단한 설명**

도 1a 및 1b는 실시예 1에 따른 양극 활물질의 SEM 사진.

도 2a 및 2b는 비교예 1에 따른 양극 활물질의 SEM 사진.

도 3은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 양극 활물질의 XRD 패턴.

도 4는 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 1에 따른 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 6은 실시예 5, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 양극 활물질의 XRD 패턴.

도 7은 실시예 5 및 비교예 3에 따른 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 8은 실시예 9 및 비교예 5에 따른 양극판의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 9는 실시예 9 및 비교예 5에 따른 전지를 4.1V-2.75V 전압 조건에서 충방할때의 전지 특성을 나타낸 그래프.

도 10은 실시예 9 및 비교예 5에 따른 전지를 4.2V-2.75V 전압 조건에서 충방전할때의 전지 특성을 나타낸 그래프.

도 11은 실시예 9 및 비교예 5에 따른 전지를 4.3V-2.75V 전압 조건에서 충방전할때의 전지 특성을 나타낸 그래프.

도 12는 실시예 10 및 비교예 5에 따른 양극 활물질의 XRD 패턴.

도 13은 실시예 10 및 비교예 5에 따른 전지를 4.2V까지 충전시킨 후 양극판의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 14는 실시예 10 및 비교예 5에 따른 전지를 4.1V까지 충전시킨 후 양극판의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 15는 실시예 11 및 비교예 6에 따른 양극판의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 16은 실시예 12 및 비교예 7에 따른 양극판의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 17은 실시예 13 및 비교예 8에 따른 양극판의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 18은 실시예 14에 따른 활물질의 TEM 사진.

도 19는 실시예 15에 따른 활물질의 TEM 사진.

도 20은 실시예 16, 실시예 17 및 비교예 10에 따른 전지의 사이클 수명을 나타낸 그래프.

도 21은 실시예 17에 따른 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 22는 비교예 11에 따른 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

산업상 이용 분야

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 구조적 안정성, 열적 안정성이 향상되어 전지의 안전성을 월등히 향상시킬 수 있는 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

종래 기술

최근 전자 장비의 소형화 및 경량화가 실현되고 휴대용 전자 기기의 사용이 일반화됨에 따라, 휴대용 전자 기기의 전원으로서 높은 에너지 밀도를 가지는 리튬 이차 전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

리튬 이차 전지는 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동이 가능한 유기 전해액 또는 폴리머 전해질을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

이러한 리튬 이차 전지의 음극(anode) 활물질로서 리튬 금속이 사용되기도 하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우에는 전지의 충방전 과정중 리튬 금속의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되어 전지 단락 및 전지 폭발의 위험성이 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 구조 및 전기적 성질을 유지하면서 가역적으로 리튬이온을 받아들이거나 공급할 수 있으며 리튬 이온의 삽입 및 탈리시 반쪽 셀 포텐셜이 리튬 금속과 유사한 탄소계 물질이 음극 활물질로서 널리 사용되고 있다.

리튬 이차 전지의 양극(cathode) 활물질로는 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능한 금속의 칼코겐화(chalcogenide) 화합물이 사용되며, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물이 실용화되어 있다. 상기 양극 활물질 중 LiNiO_2 는 충전 용량이 크지만 합성하기가 어려운 단점이 있으며, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 활물질은 합성이 용이하고, 값이 비교적 싸며, 환경 오염도 적은 장점이 있으나, 용량이 작다는 단점이 있다. 또한 LiCoO_2 는 실온에서 $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$ 정도의 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이므로 널리 사용되고 있으나, 고율 충방전시 안정성이 낮다는 문제가 있다.

일반적으로 이러한 복합 금속 산화물들은 고체 상태의 원료 분말을 혼합하고, 이를 소성하는 고상 반응법에 의하여 제조된다. 예를 들면, 일본 특히 공보 평 8-153513호에는 Ni(OH)_2 와 Co(OH)_2 또는 Ni과 Co를 함유하는 수산화물을 혼합하고 열처리한 후, 분쇄, 입도 분별 등의 과정을 거쳐 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 다른 방법으로는, LiOH , Ni 산화물을 반응시키고, 이를 400 ~ 580°C에서 1차 소결하여 초기 산화물을 형성한 후, 600 ~ 780°C에서 2차 소결하여 완전한 결정성 활물질을 제조하기도 한다.

상기 방법에 의하여 제조된 활물질은 구조적 안정성 및 열적 안정성이 낮다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 구조적 안정성 및 열적 안정성이 높은 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 결정성 분말 또는 준 결정성 분말을 제조하고, 이 결정성 분말 또는 준 결정성 분말을 금속 알콕사이드 콜로 코팅한 후, 열처리함으로써 표면에 금속 산화물이 코팅된 하기한 화학식 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[화학식 1]



(상기 식에서 $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.01$ 이고,

상기 A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

상기 B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

상기 C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이다)

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

$\text{LiA}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y \text{O}_2$ (상기 식에서 $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.01$ 이고, 상기 A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고, 상기 B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고, 상기 C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이다)의 결정성 분말 또는 준 결정성(semi crystalline) 분말을 합성하기 위해서 금속 A : 금속 B의 당량비가 약 70:30 - 100:0이 되도록 하고, 금속 C를 극소량 첨가하여 A, B, C 금속 염의 균일 혼합물을 제조한다. 이때, 금속 C를 첨가하지 않을 수도 있다. 여기서 금속 B의 당량비가 30%를 넘으면, 제조된 양극 활물질의 결정구조가 변화하여 리튬 이온의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 원활히 이루어지지 않는다.

상기 A, B, C 금속염 분말을 균일하게 혼합하기 위해서는 A, B, C 금속염을 적절한 용매에 균일하게 분산시켜 혼합 용액을 만들고, 이 혼합 용액에 대하여 아트리터 밀링(attritor milling)을 실시하는 것이 바람직하다. 이때 용매로는 물, 알코올, 아세톤 등을 사용할 수 있으며, 상기 금속염들이 상기 용매에 용해되지 않는 것이 바람직하다. 아트리터 밀링은 용매에 분산된 A, B, C 금속염을 교반기로 교반하는 공정을 말하며, 상기 금속염 분말이 균일하게 혼합되기에 충분한 속도와 시간, 예를 들면 400~500rpm의 속도로 약 1시간 동안 실시한다.

상기 A 금속염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트, 니켈 아세테이트 등의 니켈 염이 바람직하고, 상기 B 금속염으로는 코발트 하이드록사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트 등의 코발트 염이 바람직하다. 상기 C 금속염으로는 알루미늄 하이드록사이드 또는 스트론튬 하이드록사이드가 바람직하다.

상기 혼합 분말이 균일하게 분산된 용매를 약 120°C 전조로에서 약 24시간 동안 건조시킨 후 곱게 분쇄하여, $\text{A}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y (\text{OH})_2$ 분말을 제조한다.

생성된 분말에 리튬 염을 원하는 당량비로 첨가하고 기계적으로 혼합한다. 예를 들면, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시하여 리튬 염과 $\text{A}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y (\text{OH})_2$ 의 혼합물을 제조한다. 상기 리튬 염으로는 $\text{A}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y (\text{OH})_2$ 와 반응할 수 있는 것이면 어느 것이나 사용할 수 있으나, 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 리튬 염과 $\text{A}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y (\text{OH})_2$ 의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시하는 것이 바람직하다.

이와 같은 공정을 통하여 제조한 리튬 염과 $\text{A}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y (\text{OH})_2$ 혼합물을 약 400~600°C 온도에서 열처리함으로써 준 결정(semi crystalline) 상태의 양극 활물질 전구체인 $\text{LiA}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y \text{O}_2$ 의 분말을 제조한다.

다른 방법으로는, 제조한 리튬 염과 $\text{A}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y (\text{OH})_2$ 혼합물을 약 400~550°C에서 1~5시간 동안 1차 열처리하고, 700~900°C에서 10~15시간 동안 2차 열처리함으로써 결정 상태의 양극 활물질 전구체인 $\text{LiA}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y \text{O}_2$ 의 분말을 제조한다. 1차 열처리 온도가 400°C보다 낮으면 리튬 염과의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 2차 열처리 온도가 700°C보다 낮으면 화학식 1의 결정성 물질이 형성되기가 어렵다. 상기 열처리 공정은 건조 공기를 불로잉(blowing)하는 조건 하에서 1~5°C/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 상기 일정 시간 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

이어서, 제조된 결정성 또는 준결정성 $\text{LiA}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y \text{O}_2$ 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.

다음으로 상기 준 결정 상태 또는 결정 상태의 $\text{LiA}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y \text{O}_2$ 의 분말을 금속 알콕사이드 콜로 코팅한다. 상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 딥 코팅(dip coating)법 등 범용 코팅 방법을 사용할 수 있으나, 가장 간편한 코팅법으로서 단순히 분말을 코팅 용액에 담그다가 빼내는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 알콕사이드 콜은 알코올과 상기 알코올에 대하여 1~10중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조한다. 상기 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca 등을 사용할 수 있으며, Mg를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 알코올로는 메탄올 또는 에탄올을 사용할 수 있다. 상기 금속의 농도가 1중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 콜로 상기 $\text{LiA}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y \text{O}_2$ 의 분말을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 5중량%를 초과하면 금속 알콕사이드 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

이와 같이 금속 알콕사이드 콜이 코팅된 결정성 또는 준결정성 분말을 120°C 오븐에서 약 5시간 동안 건조시킨다. 이 건조 공정은 분말 내에 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 역할을 한다.

이와 같이 금속 알콕사이드 콜이 코팅된 준 결정성 또는 결정성 $\text{LiA}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y \text{O}_2$ 분말을 400~900°C 온도로 8~15시간 동안 열처리한다. 결정성 분말의 경우에는 400~600°C에서 열처리하는 것이 바람직하고, 준 결정성 분말의 경우에는 700~900°C에서 열처리하는 것이 바람직하다.

이 열처리 공정으로 금속 알콕사이드 콜이 금속 산화물로 변화되고, 준 결정성 $\text{LiA}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y \text{O}_2$ 분말은 결정성 분말로 변화함으로써 결국, 결정성 $\text{LiA}_{1-x-y} \text{B}_x \text{C}_y \text{O}_2$ 분말의 표면에 금속 산화물이 코팅된 형태의 화학식 1의 양극 활물질이 제조된다. 활물질 표면에 형성된 금속 산화물은 상기 A, B 또는 C 중의 적어도 하나의 금속과 금속 알콕사이드 콜로부터 유래된 금속의 복합 금속 산화물, 금속 알콕사이드 콜로부터 유래된 금속의 산화물 등으로 여겨진다. 예를 들면, LiCoO_2 를 알루미늄 알콕사이드 콜로 코팅한 후 열처리함으로써 코발트와 알루미늄의 복합 금속 산화물 및/또는 알루미늄의 산화물이 표면 처리된 양극 활물질을 얻을 수 있다. 더욱 균일한 결정성 활물질을 제조하기 위해 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 불로잉하는(blowing) 조건하에서 수행하는 것이 바람직하다. 이 때, 열처리 온도가 400°C보다 낮으면 코팅된 금속 알콕사이드 콜이 결정화되지 않으므로 이 활물질을 전지에 적용하면 리튬 이온의 이동이 방해를 받게된다.

상기 제조된 양극 활물질은 미세입자가 조립(agglomeration)된 형태로서 활물질의 입자 크기가 0.1~100 μm 이다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예에 의하여 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

Ni(OH)_2 (일본, 田中사), Co(OH)_2 (일본, 고순도 화학) 분말을 Ni/Co의 당량비가 0.8/0.2가 되도록하여 물에 분산시키고 450rpm의 속도로 약 60분간 아트리터 밀링을 실시하여 균일하게 혼합하였다. 물에 분산된 혼합 분말을 120°C 건조로에서 약 24시간 동안 건조한 후 곱게 분쇄하여 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} (\text{OH})_2$ 를 제조하였다. 상기 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} (\text{OH})_2$ 에 리튬이 1당량이 되도록 LiOH (Junsei Co.)을 첨가하고 몰타르 그라인더 혼합을 실시하여 리튬 염과 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} (\text{OH})_2$ 의 혼합물을 제조한 후, 500°C에서 약 5시간 동안 열처리하여 준 결정 상태의 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말을 제조하였다. 메탄올 및 메탄올에 대하여 4종량%의 Mg를 환류(reflux)시켜 제조한 Mg 메톡사이드 콜(methoxide sol)을 상기 준 결정 상태의 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말에 딥 코팅한 후, 건조 공기를 불로잉하는 조건하에서 상기 Mg 메톡사이드가 코팅된 준 결정성 분말을 상온에서 재혼합시켜 리튬 염을 균일하게 분포시킨다. 얻어진 생성물을 건조 공기를 불로잉하는 조건하에서 750°C의 온도로 12시간 동안 열처리하여 결정성의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

이와 같이 제조된 활물질, 도전제(카본, 상품명: 슈퍼 P), 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드, 상품명: KF-1300) 및 용매(N-메틸피롤리돈)를 혼합하여 양극 활물질 조성을 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 테이프 형태로 캐스팅하여 양극을 제조하였다. 이 양극과 Li-금속을 대극, 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 1:1 부피비의 혼합물 및 LiPF_6 를 포함하는 전해액을 사용하여 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

실시예 2

몰타르 그라인더 혼합 공정 시, LiOH 와 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} (\text{OH})_2$ 의 반응을 촉진할 수 있도록 아세톤을 첨가하고 아세톤이 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합을 실시하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 반쪽 셀 전지를 제조하였다.

실시예 3

리튬 염과 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} (\text{OH})_2$ 의 혼합물을 제조한 후, 600°C에서 약 5시간 동안 열처리하여 준 결정 상태의 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 반쪽 셀 전지를 제조하였다.

실시예 4

리튬 염과 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} (\text{OH})_2$ 의 혼합물을 제조한 후, 600°C에서 약 5시간 동안 열처리하여 준 결정 상태의 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 반쪽 셀 전지를 제조하였다.

실시예 5

Ni(OH)_2 (일본, 田中사), Co(OH)_2 (일본, 고순도 화학) 분말을 Ni/Co의 당량비가 0.8/0.2가 되도록하여 물에 분산시키고 450rpm의 속도로 약 60분간 아트리터 밀링을 실시하여 균일하게 혼합하였다. 물에 분산된 혼합 분말을 120°C 건조로에서 약 24시간 동안 건조한 후 곱게 분쇄하여 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} (\text{OH})_2$ 를 제조하였다. 상기 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} (\text{OH})_2$ 에 리튬이 1당량이 되도록 LiOH (Junsei Co.)을 첨가하고 LiOH 와 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} (\text{OH})_2$ 의 반응을 촉진할 수 있도록 에탄올을 첨가하고 에탄올이 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합을 실시하였다. 혼합이 완료된 분말을 알루미나 도가니로 옮겨 건조 공기를 불로잉하는 조건하에서, 400°C에서 열처리를 실시한 후, 다시 750°C에서 12시간 동안 열처리를 실시하였다. 이 때 온도는 3°C/분의 속도로 승온하였고, 각 온도에서 일정 시간 유지시킨 후 자연 냉각하였다. 이 방법으로 제조한 결정성 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말을 Mg-메톡사이드 콜에 약 10분 정도 담근 후 분말을 콜 용액과 분리하였다. 이 분말을 120°C 오븐에서 약 5시간 건조시켜 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말을 제조하였다. 상기 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말을 건조 공기를 불로잉하는 조건 하에 500°C에서 약 10시간동안 열처리를 실시하여 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

상기 양극 활물질을 사용하여 실시예 1에 따른 전지 제조 방법에 따라 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

실시예 6

Ni(OH)_2 (일본, 고순도 화학)와 Co(OH)_2 (일본, 고순도 화학)를 0.9/0.1몰이 되도록하여 최종적으로 $\text{LiNi}_{0.9} \text{Co}_{0.1} \text{O}_2$ 의 화학식을 가지는 양극 활물질을 제조한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하여 반쪽 셀 전지를 제조하였다.

실시예 7

Mg-메톡사이드 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말을 600°C에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 반쪽 셀 전지를 제조하였다.

실시예 8

Mg-메톡사이드가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.9} \text{Co}_{0.1} \text{O}_2$ 분말을 600°C 에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 반쪽 셀 전지를 제조하였다.

실시예 9

LiOH (Junsei Co.)와 Co(OH)_2 (일본, 고순도 화학)를 1:1 몰비로 혼합하였다. 이 혼합물이 충분히 반응할 수 있을 정도로 충분한 양의 에탄올을 이 혼합물에 첨가한 후 유발 밀서(mechanical mortar mixer)에서 용매가 거의 없어질 때까지 약 1시간 정도 혼합하였다. 혼합이 완료된 분말을 알루미나 도가니로 옮겨 건조 공기를 불로잉(blowing)하는 조건하에 400°C 에서 5시간 동안 열처리를 실시한 후 다시 750°C 에서 12시간 동안 열처리를 실시하였다. 이때 온도는 $3^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온하였고, 각 온도에서 일정 시간 유지한 후 자연 냉각하였다. 상기 한 방법으로 제조된 결정성 LiCoO_2 분말을 Mg-메톡사이드 졸(Mg-methoxide sol)에 약 10분 정도 담근 후 분말을 졸 용액과 분리하였다. 이 분말을 120°C 오븐에서 약 5시간 건조하여 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 제조하였다. 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 건조 공기를 불로잉하는 조건 하, 600°C 에서 약 10시간동안 열처리를 실시하여 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

상기 양극 활물질을 사용하여 실시예 1에 따른 전지 제조 방법에 따라 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

실시예 10

Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 700°C 에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 반쪽 셀 전지를 제조하였다.

실시예 11

Mg-메톡사이드가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말을 700°C 에서 열처리를 실시한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 반쪽 셀 전지를 제조하였다.

실시예 12

Ni(OH)_2 (일본, 田中사), Co(OH)_2 (일본, 고순도 화학), Al(OH)_3 분말을 Ni/Co/Al 의 당량비가 0.8/0.15/0.05가 되도록하여 물에 분산시키고 450rpm의 속도로 약 60분간 아트리터 밀링을 실시하여 균일하게 혼합하였다. 물에 분산된 혼합 분말을 120°C 건조로에서 약 24시간 동안 건조한 후 곱게 분쇄하여 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} (\text{OH})_2$ 를 제조하였다. 상기 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} (\text{OH})_2$ 에 리튬이 1당량이 되도록 LiOH (Junsei Co.)을 첨가하고 LiOH 와 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} (\text{OH})_2$ 의 반응을 촉진할 수 있도록 에탄올을 첨가하고 에탄올이 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합을 실시하였다. 혼합이 완료된 분말을 알루미나 도가니로 옮겨 건조 공기를 불로잉하는 조건하에서, 400°C 에서 열처리를 실시한 후, 다시 750°C 에서 12시간 동안 열처리를 실시하였다. 이때 온도는 $3^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온하였고, 각 온도에서 일정 시간 유지시킨 후 자연 냉각하였다. 이 방법으로 제조한 결정성 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_2$ 분말을 Mg-메톡사이드 졸에 약 10분 정도 담근 후 분말을 졸 용액과 분리하였다. 이 분말을 120°C 오븐에서 약 5시간 건조시켜 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_2$ 분말을 제조하였다. 상기 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_2$ 분말을 건조 공기를 불로잉하는 조건 하에 700°C 에서 약 10시간동안 열처리를 실시하여 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

상기 양극 활물질을 사용하여 실시예 1에 따른 전지 제조 방법에 따라 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

실시예 13

Ni(OH)_2 (일본, 田中사), Co(OH)_2 (일본, 고순도 화학), Sr(OH)_2 분말을 Ni/Co/Sr 의 당량비가 0.9/0.098/0.002가 되도록하여 물에 분산시키고 450rpm의 속도로 약 60분간 아트리터 밀링을 실시하여 균일하게 혼합하였다. 물에 분산된 혼합 분말을 120°C 건조로에서 약 24시간 동안 건조한 후 곱게 분쇄하여 $\text{Ni}_{0.9} \text{Co}_{0.098} \text{Sr}_{0.002} (\text{OH})_2$ 를 제조하였다. 상기 $\text{Ni}_{0.9} \text{Co}_{0.098} \text{Sr}_{0.002} (\text{OH})_2$ 에 리튬이 1당량이 되도록 LiOH (Junsei Co.)을 첨가하고 LiOH 와 $\text{Ni}_{0.9} \text{Co}_{0.098} \text{Sr}_{0.002} (\text{OH})_2$ 의 반응을 촉진할 수 있도록 에탄올을 첨가하고 에탄올이 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합을 실시하였다. 혼합이 완료된 분말을 알루미나 도가니로 옮겨 건조 공기를 불로잉하는 조건하에서, 400°C 에서 열처리를 실시한 후, 다시 750°C 에서 12시간 동안 열처리를 실시하였다. 이때 온도는 $3^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온하였고, 각 온도에서 일정 시간 유지시킨 후 자연 냉각하였다. 이 방법으로 제조한 결정성 $\text{Ni}_{0.9} \text{Co}_{0.098} \text{Sr}_{0.002} \text{O}_2$ 분말을 Mg-메톡사이드 졸에 약 10분 정도 담근 후 분말을 졸 용액과 분리하였다. 이 분말을 120°C 오븐에서 약 5시간 건조시켜 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 $\text{Ni}_{0.9} \text{Co}_{0.098} \text{Sr}_{0.002} \text{O}_2$ 분말을 제조하였다. 상기 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 $\text{Ni}_{0.9} \text{Co}_{0.098} \text{Sr}_{0.002} \text{O}_2$ 분말을 건조 공기를 불로잉하는 조건 하에 700°C 에서 약 10시간동안 열처리를 실시하여 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

상기 양극 활물질을 사용하여 실시예 1에 따른 전지 제조 방법에 따라 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

실시예 14

LiCoO_2 분말(상품명:NC-5, 제조사: Nippon Chemical)을 Mg-메톡사이드 졸에 약 10분 정도 담근 후 분말을 졸 용액과 분리하였다. 이 분말을 120°C 오븐에서 약 5시간 건조시켜 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 제조하였다. 상기 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 건조 공기를 불로잉하는 조건 하에 600°C 에서 약 10시간동안 열처리를 실시하여 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

실시예 15

LiCoO_2 분말(상품명:NC-5, 제조사: Nippon Chemical)을 Al-이소프로록사이드 졸에 약 10분 정도 담근 후 분말을 졸 용액과 분리하였다. 이 분말을 120°C 오븐에서 약 5시간 건조시켜 표면에 Al-이소프로록사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 제조하였다. 상기 표면에 Al-이소프로록사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 건조 공기를 불로잉하는 조건 하에 600°C 에서 약 10시간동안 열처리를 실시하여 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

LiCoO_2 분말(상품명:NC-10, 제조사: Nippon Chemical)을 Mg-메톡사이드 콜에 약 10분 정도 담근 후 분말을 콜 용액과 분리하였다. 이 분말을 120°C 오븐에서 약 5시간 건조시켜 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 제조하였다. 상기 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 건조 공기를 불로잉하는 조건 하에 700°C에서 약 10시간동안 열처리를 실시하여 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

이와 같이 제조된 활물질, 도전제(카본, 상품명: 슈퍼 P), 바인더(폴리비닐리NFL루오라이드, 상품명: KF-1300) 및 용매(N-메틸피롤리돈)를 혼합하여 양극 활물질 조성물 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 테이프 형태로 캐스팅하여 양극을 제조하였다.

이 양극, MCF(meso carbon fiber) 재질의 음극, 전해질로는 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 3:3:1 부피비의 혼합물에 1M의 LiPF_6 를 포함시킨 유기 전해액을 사용하였으며, 세퍼레이터로는 폴리프로필렌 재질의 Ashai사 제품을 사용하여 1650mAh 용량의 18650 원통형 전지를 설계, 제조하였다. 이어서, 제조한 전지를 4.2-2.75V 전압 범위에서 1C 용량을 1650mAh로 하여 수명 특성을 평가하였다.

실시예 17

LiCoO_2 분말(상품명:NC-5, 제조사: Nippon Chemical)을 Al-이소프로폭사이드 콜에 약 10분 정도 담근 후 분말을 콜 용액과 분리하였다. 이 분말을 120°C 오븐에서 약 5시간 건조시켜 표면에 Al-이소프로폭사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 제조하였다. 상기 표면에 Al-이소프로폭사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 건조 공기를 불로잉하는 조건 하에 600°C에서 약 10시간동안 열처리를 실시하여 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

이 활물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 전지를 설계, 제조하였다.

비교예 1

Mg 메톡사이드 콜(methoxide sol)을 준 결정 상태의 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말에 코팅하여 열처리하는 공정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

비교예 2

Mg 메톡사이드 콜(methoxide sol)을 준 결정 상태의 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말에 코팅하여 열처리하는 공정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

비교예 3

Mg 메톡사이드 콜(methoxide sol)을 결정 상태의 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말에 코팅하여 열처리하는 공정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

비교예 4

Ni(OH)_2 (일본, 田中사), Co(OH)_2 (일본, 고순도 화학), Mg(OH)_2 분말을 Ni/Co/Mg의 당량비가 0.8/0.15/0.05가 되도록하여 물에 분산시키고 450rpm의 속도로 약 60분간 아트리터 밀링을 실시하여 균일하게 혼합하였다. 물에 분산된 혼합 분말을 120°C 건조로에서 약 24시간 동안 건조한 후 곱게 분쇄하여 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Mg}_{0.05} (\text{OH})_2$ 를 제조하였다. 상기 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Mg}_{0.05} (\text{OH})_2$ 에 리튬이 1당량이 되도록 LiOH (Junsei Co.)을 첨가하고 LiOH 와 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Mg}_{0.05} (\text{OH})_2$ 의 반응을 촉진할 수 있도록 에탄올을 첨가하고 에탄올이 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합을 실시하였다. 혼합이 완료된 분말을 알루미나 도가니로 옮겨 건조 공기를 불로잉하는 조건하에서, 400°C에서 열처리를 실시한 후, 다시 750°C에서 12시간 동안 열처리를 실시하여 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

상기 양극 활물질을 사용하여 실시예 1에 따른 전지 제조 방법에 따라 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

비교예 5

Mg 메톡사이드 콜(methoxide sol)을 결정 상태의 LiCoO_2 분말에 코팅하여 열처리하는 공정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 9와 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

비교예 6

Mg 메톡사이드 콜(methoxide sol)을 결정 상태의 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ 분말에 코팅하여 열처리하는 공정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 11과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

비교예 7

Mg 메톡사이드 콜(methoxide sol)을 결정 상태의 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_2$ 분말에 코팅하여 열처리하는 공정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 12와 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

비교예 8

Mg 메톡사이드 콜(methoxide sol)을 결정 상태의 $\text{Ni}_{0.9} \text{Co}_{0.098} \text{Sr}_{0.002} \text{O}_2$ 분말에 코팅하여 열처리하는 공정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 13과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

비교예 9

LiCoO_2 분말(상품명:NC-5, 제조사: Nippon Chemical)을 그대로 리튬 이온용 양극 활물질로 사용하였다.

LiCoO_2 분말(상품명:NC-10, 제조사: Nippon Chemical)을 Mg 메톡사이드 콜로 처리하지 않고 그대로 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 16과 동일하게 실시하였다.

비교예 11

Matsushita Technical Journal Vol. 44. Aug. 1998의 pp 407-412에 개시된 전지를 비교예 10으로 한다.

도 1a 및 도 1b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 활물질을 각각 200배 및 20000배로 확대한 SEM 사진이며, 도 2a 및 도 2b는 비교예 1에 따라 제조된 활물질을 각각 300배 및 20000배로 확대한 SEM 사진이다. 도 1a 및 도 2a로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 활물질은 $100\ \mu\text{m}$ 이하의 크기를 가지는 덩어리들만으로 이루어진데 반하여, 비교예의 방법으로 제조된 활물질은 $100\ \mu\text{m}$ 이상의 크기를 가지는 덩어리를 다수 포함하고 있음을 알 수 있으며, 도 1b 및 도 2b에 나타난 미세 구조를 보더라도, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 활물질은 $0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$ 크기의 초미세입자가 덩어리져 $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$ 크기의 미세입자를 형성하고 이들이 모여 덩어리를 형성하고 있지만, 비교예의 방법으로 제조된 활물질은 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 크기를 가지는 입자들이 모여 덩어리를 이루고 있음을 알 수 있다.

도 3은 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것으로서, 도 3에 도시한 바와 같이 LiOH 와 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 를 아세톤 용매 하에서 혼합한 후, 500°C 에서 1차 열처리한 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 분말의 XRD 패턴(도 1의 a)은 넓고(broad), 높이가 낮은 피크들로 이루어진 것으로 보아, 결정 상태가 아닌 준 결정상태임을 알 수 있다. 또한 실시예 2에 따라 Mg 메톡사이드가 코팅된 활물질을 2차 열처리하면 XRD패턴(도 1의 b)이 날카롭게 나타나는 것으로 보아 완전한 결정이 형성됨을 알 수 있으며, 이러한 XRD 패턴은 비교예 2에 따라 제조한 Mg 이첨가되지 않은 결정성 활물질의 XRD 패턴(도 1의 c)과 유사하다. 그러므로 실시예 2에 따른 활물질은 Mg이 첨가되지 않은 활물질의 구조를 그대로 유지하므로, Mg산화물이 활물질의 결정 구조 내로 침투되지 않고 표면에만 코팅되어 있음을 알 수 있다. 도 3에서 *표시는 Si 기준 피크를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예 1(도 4의 a), 실시예 3(도 4의 b) 및 비교예 1(도 4의 c)의 방법에 따라 제조한 코인 타입 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프로서, 각각의 코인 타입 전지를 $4.3\text{V}\sim2.8\text{V}$ 사이에서 0.1C로 1사이클, 0.2C로 3사이클, 0.5C로 10사이클, 1C로 85사이클로 충방전을 실시하여 전지의 용량 및 수명을 측정한 것이다. 도 4에 도시한 바와 같이, 실시예 1의 활물질을 이용한 전지는 1C 충전, 1C 방전의 고율 충방전 조건에서 85사이클 후에는 약 72.8mAh/g 이던 용량이 약 66.8mAh/g 로 감소(약 8%)하였고, 실시예 3의 활물질을 이용한 전지는 1C 충전, 1C 방전의 고율 충방전 조건에서 85사이클 후에는 약 122mAh/g 이던 용량이 약 77.5mAh/g 로 감소(약 36%)하였다. 그 반면, 비교예 1의 활물질을 이용한 전지는 1C 충전, 1C 방전의 고율 충방전 조건에서 85사이클 후에는 약 111.9mAh/g 이던 용량이 약 42.6mAh/g 로 감소(약 60%)하였다. 따라서, 본 발명의 활물질이 종래 활물질에 비하여 고율 충방전 조건에서 안정하며, 용량 감소가 적을 뿐만 아니라 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

도 5a는 실시예 5에 따른 활물질 분말의 SEM 사진이며, 도 5b는 비교예 3에 따른 활물질 분말의 SEM 사진이다. 실시예 5에 따른 활물질은 표면에 금속 산화물이 코팅되어 있으므로 금속 산화물이 코팅되어 있지 않은 비교예 3의 활물질의 표면 형상과는 다른 표면 형상을 나타냄을 알 수 있다.

실시예 5에 따른 활물질 분말의 XRD 패턴을 도 6의 B로 나타내었으며, 비교예 3에 따른 활물질 분말의 XRD 패턴을 도 6의 A로 나타내었으며, 비교예 4에 따른 활물질 분말의 XRD 패턴을 도 6의 C로 나타내었다. 도 6에서 *표시는 Si 기준 피크를 나타낸다. 도 6에서, 격자 파라미터(lattice parameter)는 A의 경우 a 는 2.876 , c 는 14.151 이고, B의 경우 a 는 2.883 , c 는 14.150 이고, C의 경우 a 는 2.872 , c 는 14.204 이다. 도 6에서 보이는 바와 같이, 실시예 5의 활물질은 Mg가 활물질 결정 구조 내부로 도핑된 비교예 4의 활물질과 상당히 다른 XRD 패턴을 나타내며, Mg이 활물질 구조 내부로 도핑되지 않은 비교예 3의 활물질과 유사한 XRD 패턴을 나타낸다. 이 결과는 실시예 5의 활물질이 Mg이 활물질 구조 내부로 도핑되지 않은 종래의 활물질 구조를 그대로 유지하면서 표면 형상만 변화되어 전기 화학적 특성이 향상되는 것으로 여겨진다.

실시예 5 및 비교예 3의 전지를 $4.3\text{V}\sim2.8\text{V}$ 범위에서 충방전 속도를 변화시키면서 전기 화학적 특성을 평가하여 도 7에 나타내었다. 도 7의 a는 실시예 5이고, b는 비교예 3이다. 도 7에서 보이는 바와 같이, 실시예 5의 전지는 140mAh/g 에서 90mAh/g 로 용량이 감소하였으나, 비교예 3의 전지는 140mAh/g 에서 60mAh/g 로 용량이 감소되었다. 이 결과로 실시예 5의 활물질이 비교예 3의 활물질에 비해 고율 충방전 조건하에서 용량의 감소가 적음을 알 수 있다.

도 8의 b는 실시예 9의 전지를 4.1V 까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이며, a는 비교예 5의 전지를 4.1V 까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이다.

DSC 분석은 충전된 양극 활물질의 열적 안정성을 확인하기 위해 실시한 것이다. LiCoO_2 를 예를 들어 설명하면, LiCoO_2 는 충전 상태에서 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0.5 \leq x < 1$)의 구조를 가지게 된다. 이러한 구조를 가지는 활물질은 불안정하기 때문에 전지 내부의 온도가 높아지면 금속 즉, 코발트와 결합되어 있는 산소가 금속으로부터 유리된다. 유리된 산소는 전지 내부에서 전해액과 반응하여 전지가 폭발할 수 있는 기회를 제공할 가능성이 높다. 그러므로 산소 분해 온도와 이때의 발열량은 전지의 안정성을 나타내는 중요한 인자라 할 수 있다.

도 8에서 보이듯이, 비교예 5는 산소 유리 온도가 약 213°C 이며, 실시예 9의 경우 산소 유리 온도가 약 218°C 로서, 실시예 9가 비교예 5에 비해 산소 유리 온도가 5°C 정도 높고, 발열량은 상대적으로 $1/2$ 정도 감소됨을 알 수 있다.

이러한 결과는 LiCoO_2 분말이 금속 알록사이드로 표면 처리되고 열처리됨으로써 금속 산화물이 LiCoO_2 의 표면에 형성되어 LiCoO_2 의 결정 구조가 안정화된 것으로 해석할 수 있다. 즉, LiCoO_2 의 표면 결정 구조가 안정화되어 코발트와 산소의 결합이 안정해지는 것으로 추측된다. 또한, LiCoO_2 의 표면에 코발트와 마그네슘의 복합 금속 산화물 층이 형성됨으로써 양극 활물질과 전해액과의 반응성이 억제되어 전해액의 산화 등이 감소하는 것으로 해석될 수 있다.

도 9는 실시예 9 및 비교예 5의 전지를 $4.1\text{V}\sim2.75\text{V}$ 전압 조건에서 충방전시킨 후 그 결과를 나타낸 것이다. 도 9의 a는 실시예 9의 전지이며, b는 비교예 5의 전지이다. 비교예 5의 경우 1C로 충방전시킨 100사이클 동안 전지의 용량이 108mAh/g 에서 38mAh/g 으로 감소(감소율 65%)하였으나, 실시예 9의 전지는 114mAh/g 에서 70mAh/g 으로 감소(감소율 39%)하였으므로 실시예 9가 비교예 5에 비해 고율 충방전 조건에서 용량 감소가 적고, 사이클 수명도 우수함을 알 수 있다.

도 10은 실시예 9 및 비교예 5의 전지를 4.2V-2.75V 전압 조건에서 충방전시킨 후 그 결과를 나타낸 것이다. 도 10의 a는 실시예 9의 전지이며, b는 비교예 5의 전지이다. 비교예 5의 경우 1C로 충방전시킨 100사이클 동안 전지의 용량이 120mAh/g에서 15mAh/g으로 감소(감소율 88%)하였으나, 실시예 9의 전지는 129mAh/g에서 96mAh/g으로 감소(감소율 26%)하였으므로 실시예 9가 비교예 5에 비해 고율 충방전 조건에서 용량 감소가 적고, 사이클 수명도 우수함을 알 수 있다.

도 11은 실시예 9 및 비교예 5의 전지를 4.3V-2.75V 전압 조건에서 충방전시킨 후 그 결과를 나타낸 것이다. 도 11의 a는 실시예 9의 전지이며, b는 비교예 5의 전지이다. 실시예 9가 비교예 5에 비해 고율 충방전 조건에서 용량 감소가 적고, 사이클 수명도 우수함을 알 수 있다.

도 12의 a는 비교예 5에서 제조한 LiCoO_2 양극 활물질의 XRD 분석 결과이고, b는 실시예 10의 전지를 4.2V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 XRD 분석한 결과이며, c는 비교예 5의 전지를 4.2V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 XRD 분석한 결과이다.

도 12의 a와 c에서 보이는 바와 같이, 충전으로 인해 LiCoO_2 의 구조가 헥사고날(hexagonal) 구조에서 모노클리닉(monoclinic) 구조로 변화되었음을 알 수 있다(reference, J. Electro. Chem. Soc. vol. 143, No. 3(2006), p1115~). 반면, 실시예 10의 양극 활물질은 충전 후에도 LiCoO_2 분말이 갖고 있는 헥사고날 구조를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 마그네슘 산화물이 표면에 코팅된 실시예 10의 활물질이 안정한 표면 구조를 가진다는 것을 증명하는 것이다.

도 13의 b는 실시예 10의 전지를 4.2V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이며, a는 비교예 5의 전지를 4.2V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이다.

도 13에서 보이는 바와 같이, 비교예 5의 경우 산소 유리에 의한 발열 반응의 온도가 211°C이나, 실시예 10의 경우 227°C로서 실시예 10이 비교예 5에 비해 약 16°C 정도 높은 산소 유리 온도를 가짐을 알 수 있다.

도 14의 b는 실시예 10의 전지를 4.1V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이며, a는 비교예 5의 전지를 4.1V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이다.

도 14에서 보이는 바와 같이, 비교예 5의 경우 산소 유리에 의한 발열 반응의 온도가 213°C이나, 실시예 10의 경우 227°C로서 실시예 10이 비교예 5에 비해 약 15°C 정도 높은 산소 유리 온도를 가지며, 발열량도 약 1/2 정도 감소하였음을 알 수 있다.

도 15의 b는 실시예 11의 전지를 4.1V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이며, a는 비교예 6의 전지를 4.1V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이다.

도 15에서 보이는 바와 같이, 비교예 6의 경우 223°C에서 20mW 정도의 발열량을 내는 현상을 나타내며, 실시예 11의 경우 232°C에서 6mW 정도의 발열량을 내는 것으로 보아, 실시예 11이 비교예 6에 비해 약 9°C 정도 높은 산소 유리 온도를 가지며, 발열량도 약 1/3 정도 감소하였음을 알 수 있다.

도 16의 b는 실시예 12의 전지를 4.3V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이며, a는 비교예 7의 전지를 4.3V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이다.

도 16에서 보이는 바와 같이, 비교예 7의 경우 213°C에서 15mW 정도의 발열량을 내는 현상을 나타내며, 실시예 12의 경우 225°C에서 10mW 정도의 발열량을 내는 것으로 보아, 실시예 12가 비교예 7에 비해 약 12°C 정도 높은 산소 유리 온도를 가짐을 알 수 있다.

도 17의 b는 실시예 13의 전지를 4.3V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이며, a는 비교예 8의 전지를 4.3V까지 1회 충전시킨 후, 전지를 해체하여 극판을 회수한 후 DSC 분석한 결과이다.

도 17에서 보이는 바와 같이, 비교예 8의 경우 217°C에서 10mW 정도의 발열량을 내는 현상을 나타내며, 실시예 13의 경우 227°C에서 2mW 정도의 발열량을 내는 것으로 보아, 실시예 13이 비교예 8에 비해 약 10°C 정도 높은 산소 유리 온도를 가지며, 발열량도 약 1/5 정도 감소하였음을 알 수 있다.

도 18은 실시예 14에 따른 활물질의 TEM(Tunneling Electron Microscope) 사진이다. 금속 알콕사이드 층으로 코팅 처리하지 않은 LiCoO_2 활물질은 지름이 약 5μm인 결정성 물질로서 표면이 매끈하게 형성되지만, Mg 알콕사이드 층으로 코팅한 후, 열처리를 실시한 실시예 14의 활물질은 코발트와 마그네슘의 복합 금속 산화물, 마그네슘 산화물 등의 금속 산화물로 여겨지는 약 5-15nm 크기의 미세 입자가 LiCoO_2 의 주변을 규모하게 둘러싸고 있음을 알 수 있다. 또한, Al 이소프로록사이드 층으로 코팅한 후 열처리를 실시한 실시예 15에 따른 활물질의 TEM 사진을 도 19에 나타내었다. 도 19에서 보이는 바와 같이, 이 활물질은 코발트와 알루미늄의 복합 금속 산화물, 알루미늄 산화물 등의 금속 산화물로 여겨지는 이중층(double layer) 형태의 구조물이 LiCoO_2 입자 표면에 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과들은 금속 알콕사이드 층으로 표면을 코팅한 후, 열처리를 실시한 본 발명에 따른 활물질은 이와 같은 처리를 실시하지 않은 활물질과 명백히 다른 활물질 형상을 가지고 있음을 증명하는 것이다.

도 20은 실시예 16, 실시예 17 및 비교예 10에 따른 전지의 사이클 수명을 나타낸 그래프이다. 실시예 16, 실시예 17 및 비교예 10에 따른 전지를 0.2C의 속도로 포매이션(formation)을 실시한 후, 1C로 충방전을 실시하였다. 도 20의 a는 실시예 16, b는 실시예 17, c는 비교예 10에 해당한다. 50사이클 동안 수명 특성을 비교한 결과, 비교예 10에 따른 전지는 초기 용량에 비해 약 20% 정도 용량이 감소되었지만, 실시예 16 및 실시예 17에 따른 전지는 초기 용량에 비해 약 10% 정도 감소되었다. 그러므로 실시예 16 및 실시예 17에 따른 전지가 비교예 10에 따른 전지에 비해 사이클 수명이 우수하다.

도 21은 실시예 17에 따른 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 0.5C 속도로 충전시킨 후, 방전 속도를 0.2C, 0.5C, 1C, 2C로 변화시켜 특성을 측정하였다. 도 22는 비교예 11에 따른 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 실시예 17 및 비교예 11에 따른 전지의 충방전 특성을 비교한 결과, 1C까지의 특성은 서로 비슷하나, 2C에 이르러서는 실시예 17에 따른 전지가 비교예 11에 따른 전지의 비해 용량의 감소가 훨씬 적음을 알 수 있다.

상기한 바와 같이, $\text{LiA}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ 분말의 표면을 금속 알콕사이드 용액으로 코팅한 후 400-900°C에서 열처리함으로써 제조된 양극 활물질은 구조적 안정성 및 열적 안정성이 우수하므로 안전성이 향상된 전지를 제공할 수 있다.

본 발명에 따른 양극 활물질은 표면에 코팅된 금속 알콕사이드 층로 인해 최종 열처리 공정 중에 리튬이 증발되는 현상이 방지되며, 활물질 내의 리튬의 양이 용이하게 조절될 수 있다. 또한, 표면에 코팅된 금속 산화물로 인해 활물질의 표면 형상 및 구조가 변화되어 고율 충방전에서도 안정된 구조를 가지므로 수명 특성이 양호한 전지를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

표면에 금속 산화물이 코팅된 하기한 화학식 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



(상기 식에서 $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.01$)고,

상기 A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

상기 B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

상기 C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이다)

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Mg, Al, Co, K, Na 및 Ca로 이루어진 그룹에서 선택되는 금속의 산화물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 양극 활물질은 미세 입자가 조립(agglomeration)된 형태로서 활물질의 입자 크기가 $0.1\text{-}100\mu\text{m}$ 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 양극 활물질은 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.3$)인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 활물질이 상기 A, B 및 C로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속과 Mg의 복합 금속 산화물로 이루어져 있으며 입자 크기가 5-15nm인 미세 입자로 표면 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 활물질이 상기 A, B 및 C로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속과 Al의 복합 금속 산화물로 이루어진 이중층(double layer) 형태의 구조물로 표면 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7.

하기 화학식 1의 결정성 분말 또는 준 결정성 분말을 제조하고;

상기 결정성 분말 또는 준 결정성 분말을 금속 알콕사이드 층로 코팅하고;

상기 금속 알콕사이드 층이 코팅된 분말을 열처리하는 공정을 포함하는 하기 화학식 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]



(상기 식에서 $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.01$)고,

상기 A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

상기 B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

상기 C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이다)

청구항 8.

제 7항에 있어서, 상기 금속 알콕사이드는 Mg, Al, Co, K, Na 및 Ca로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 금속 알콕사이드인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 상기 금속 알콕사이드는 Mg 알콕사이드인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 10.

제 7항에 있어서, 상기 금속 알록사이드의 농도는 알코올에 대한 금속의 농도가 1~10 중량%인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 11.

제 7항에 있어서, 상기 열처리 공정은 400~900°C에서 실시하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 12.

제 7항에 있어서, 상기 결정성 분말 또는 준 결정성 분말을 제조하는 공정은 A 금속염, B 금속염, C 금속염 및 용매를 혼합하여 $A_{1-x-y} B_x C_y (O H)_2$ 전구 물질을 형성하고, 상기 전구 물질에 리튬 염 및 용매를 첨가한 후 혼합하고, 상기 혼합물을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 13.

제 13항에 있어서, 상기 분말이 결정성 분말인 경우, 상기 열처리 공정은 400~550°C에서의 1차 열처리 공정 및 700~900°C에서의 2차 열처리 공정으로 이루어지는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 14.

제 13항에 있어서, 상기 분말이 준 결정성 분말인 경우, 상기 열처리 공정은 400~600°C에서 실시하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 15.

제 7항에 있어서, 상기 양극 활물질은 $LiNi_{1-x} Co_x O_2$ ($0 < x \leq 0.3$)인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 16.

표면에 금속 산화물이 코팅된 하기한 화학식 1의 양극 활물질을 채용하는 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



(상기 식에서 $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.01$ 이고,

상기 A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

상기 B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

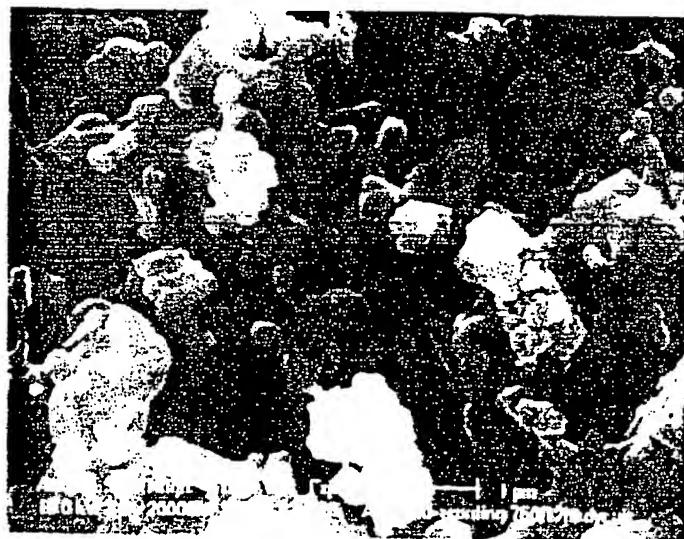
상기 C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이다.)

도면

도면 1a



도면 1b



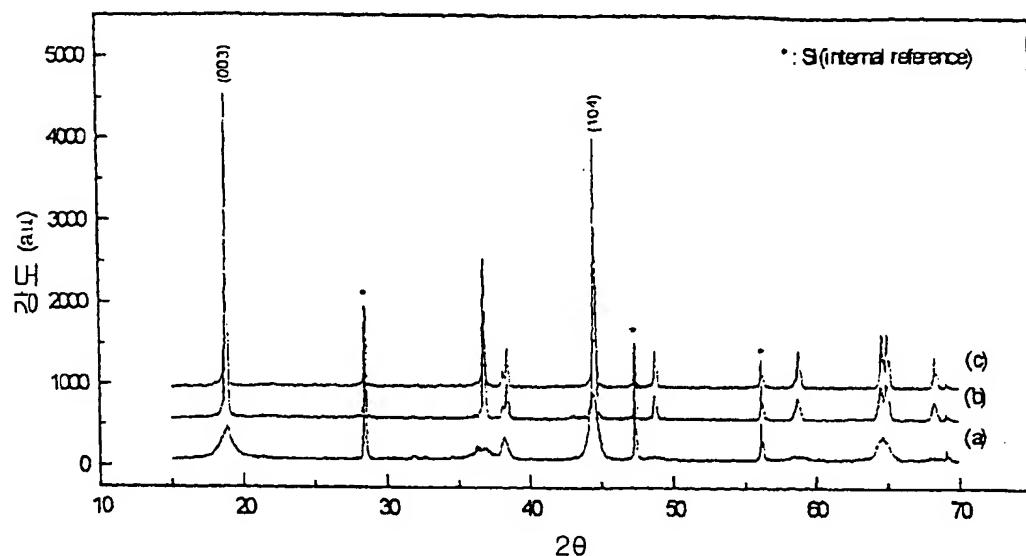
도면 2a



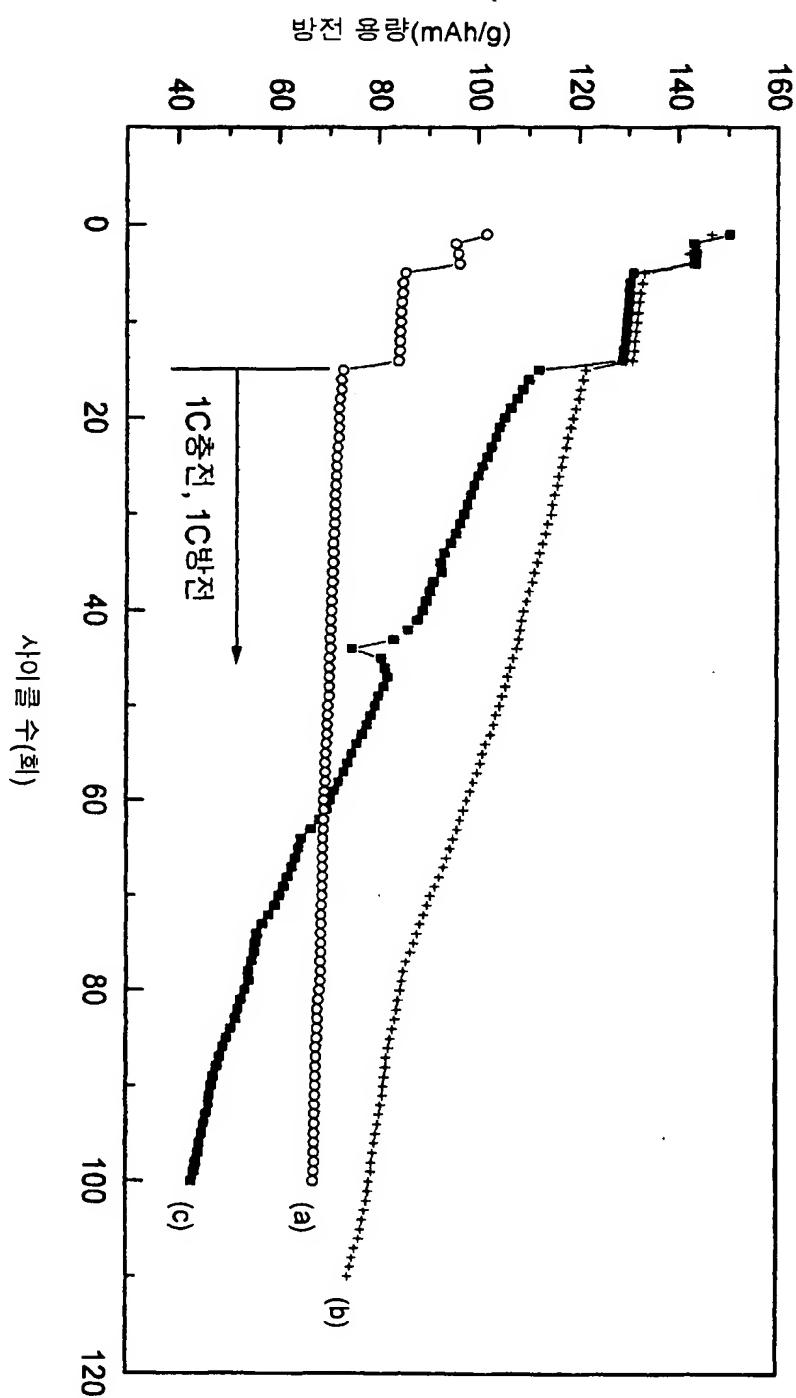
도면 2b



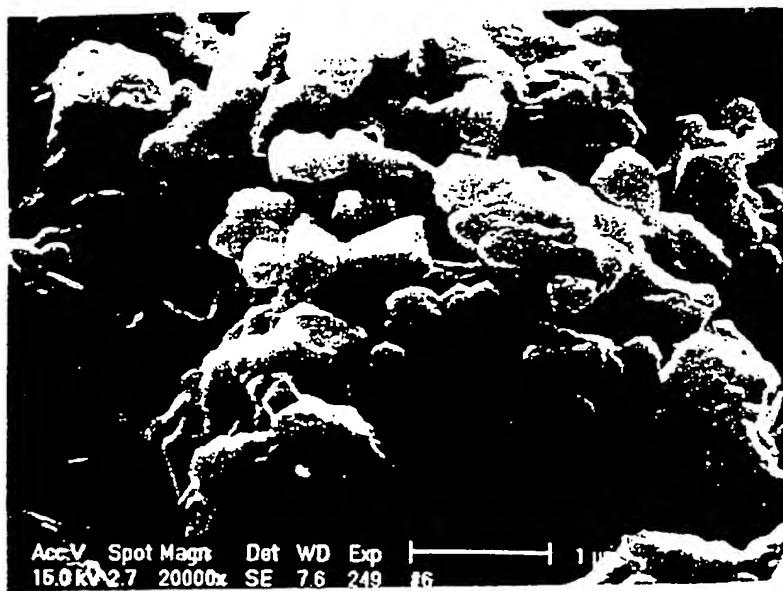
도면 3



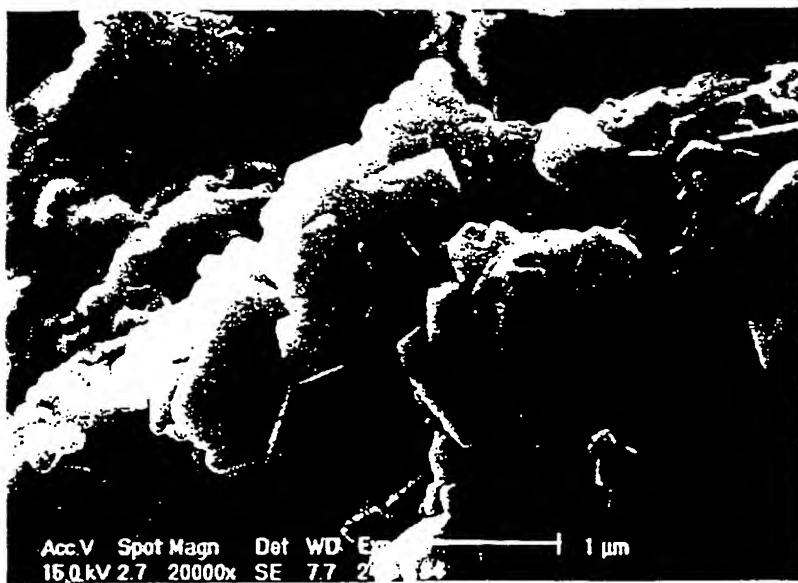
도면 4



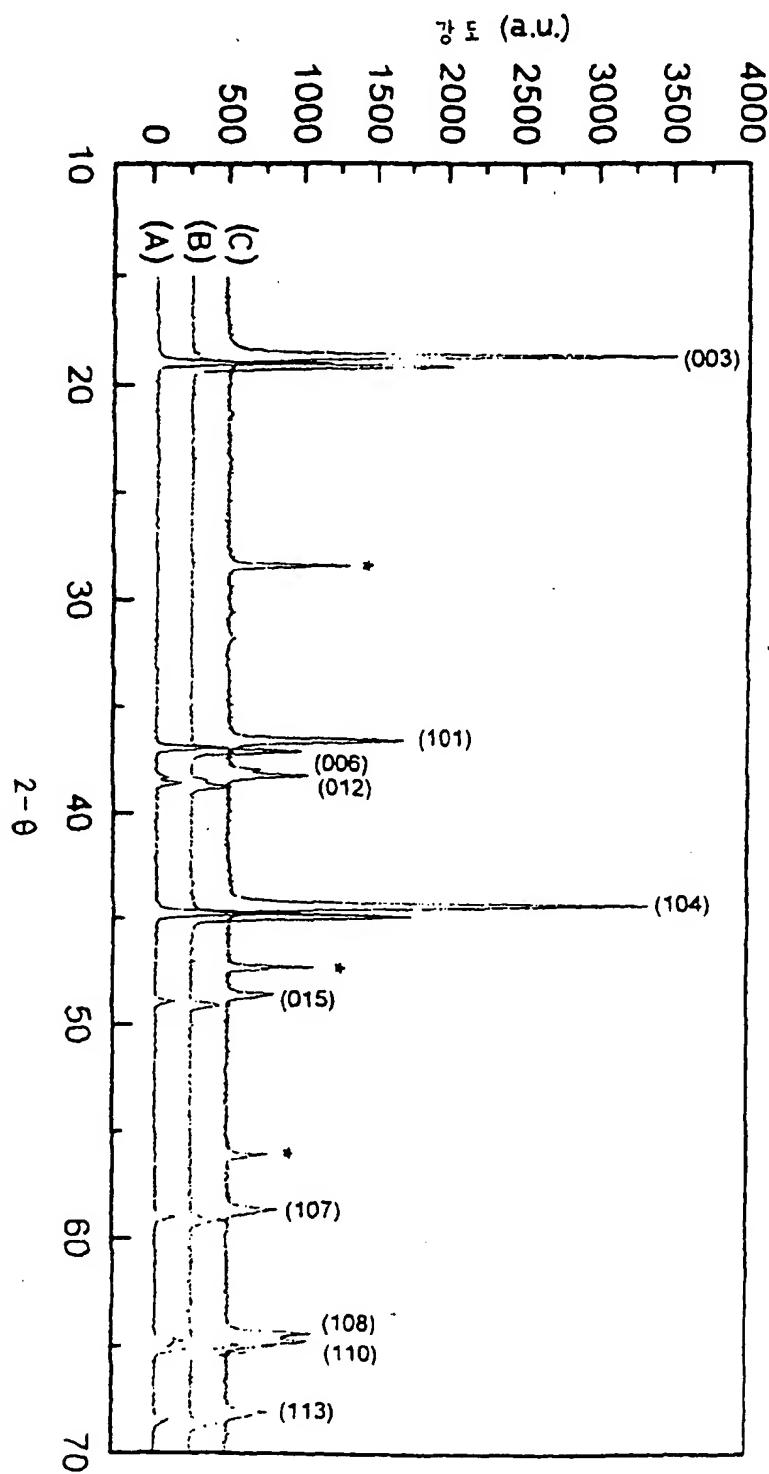
도면 5a



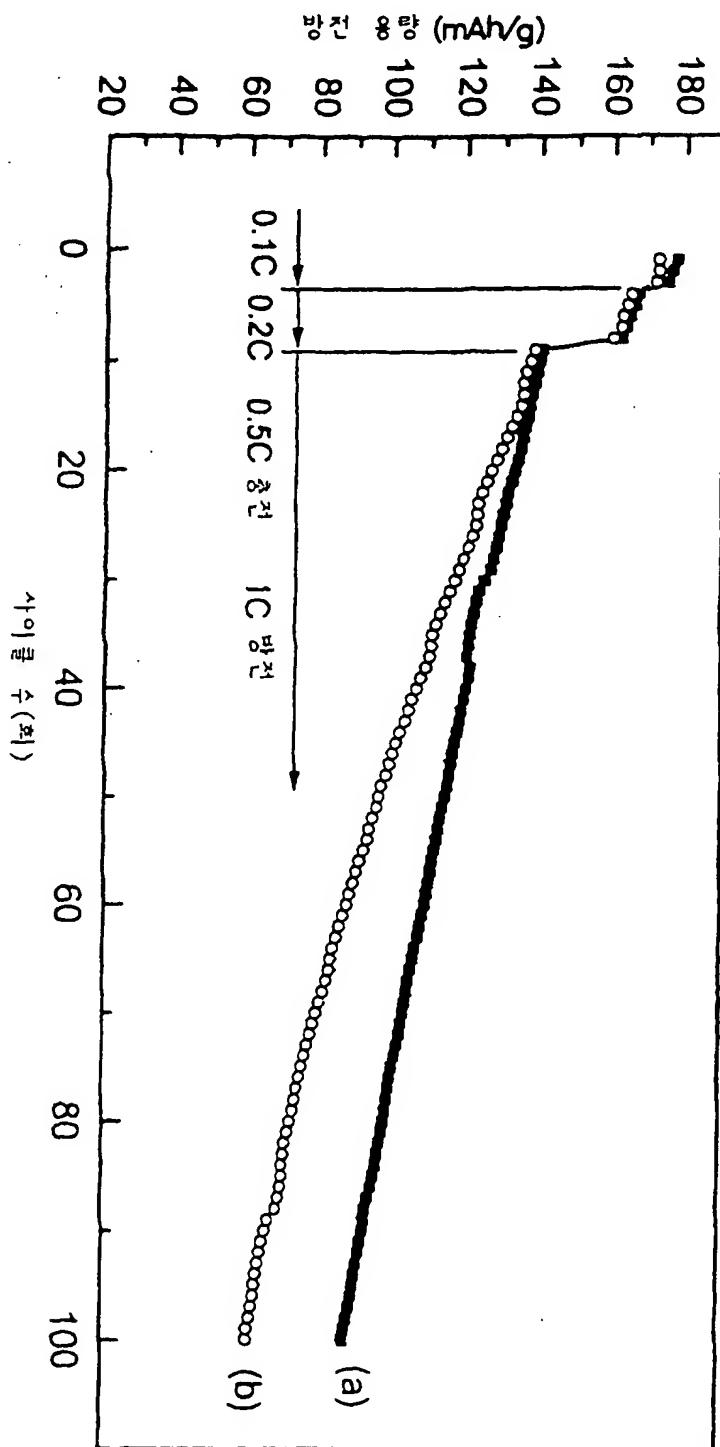
도면 5b



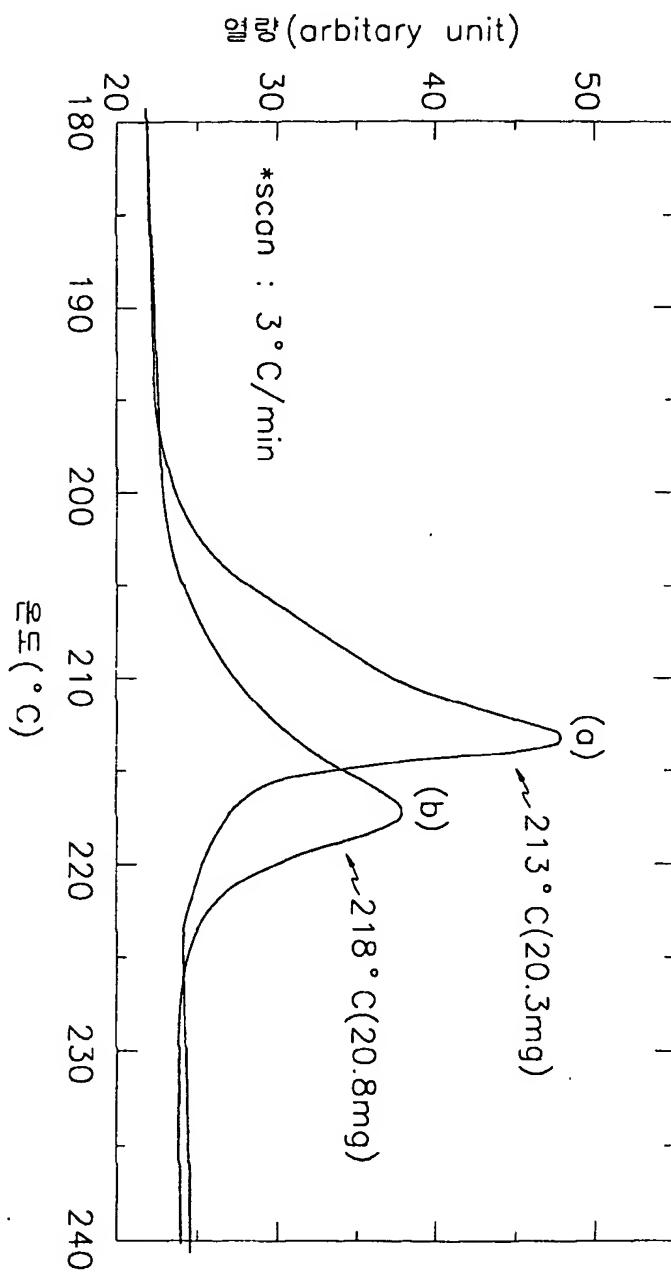
도면 6



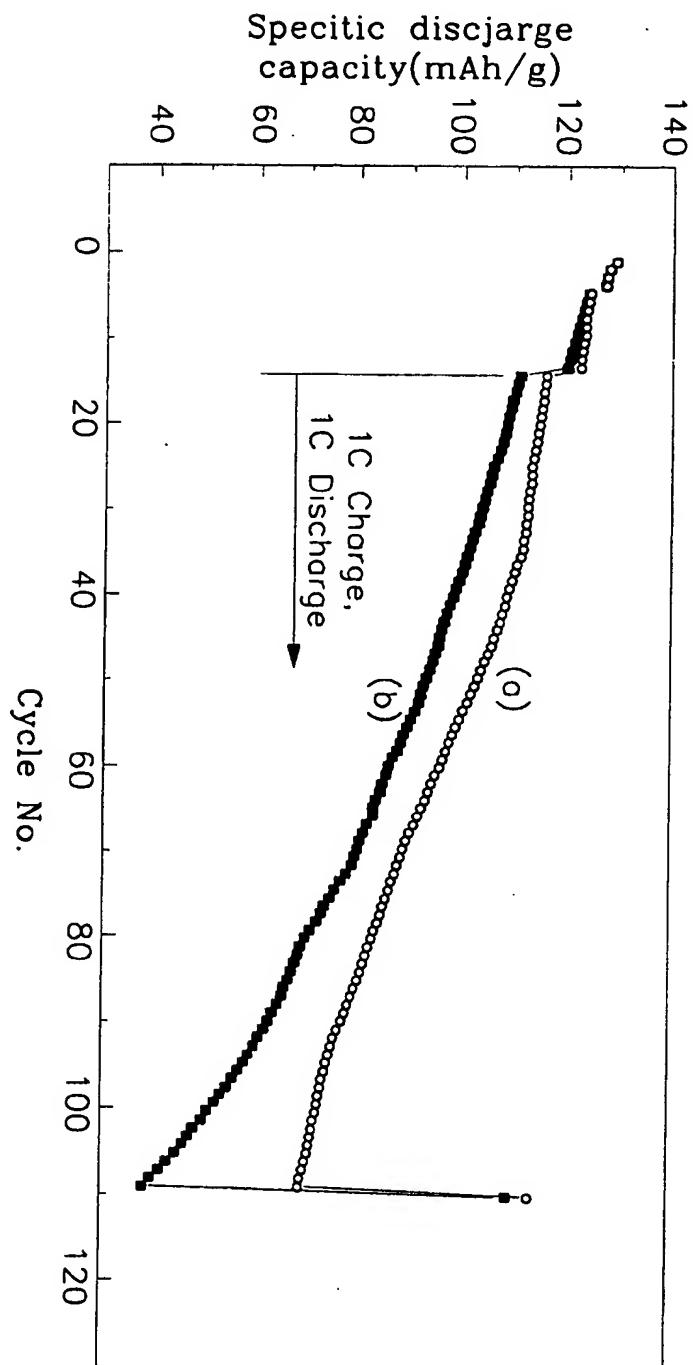
도면 7



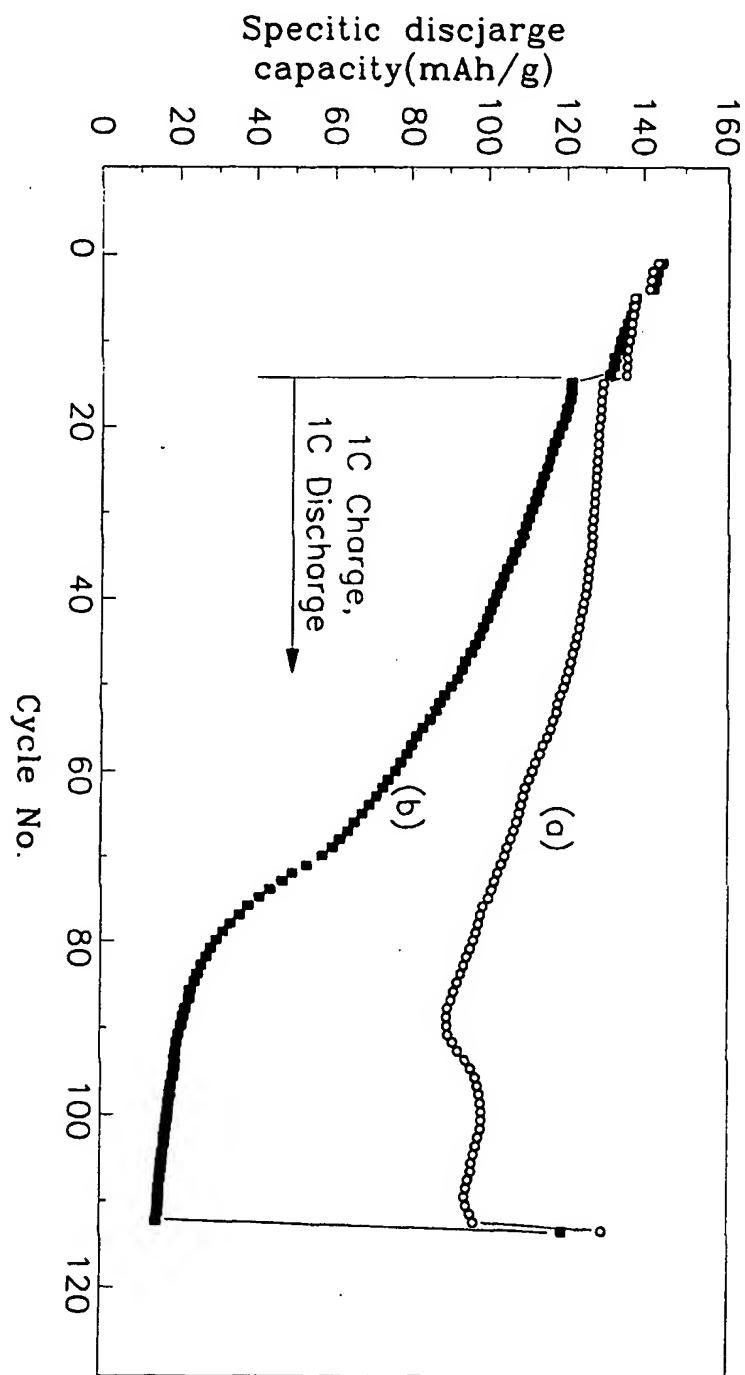
도면 8



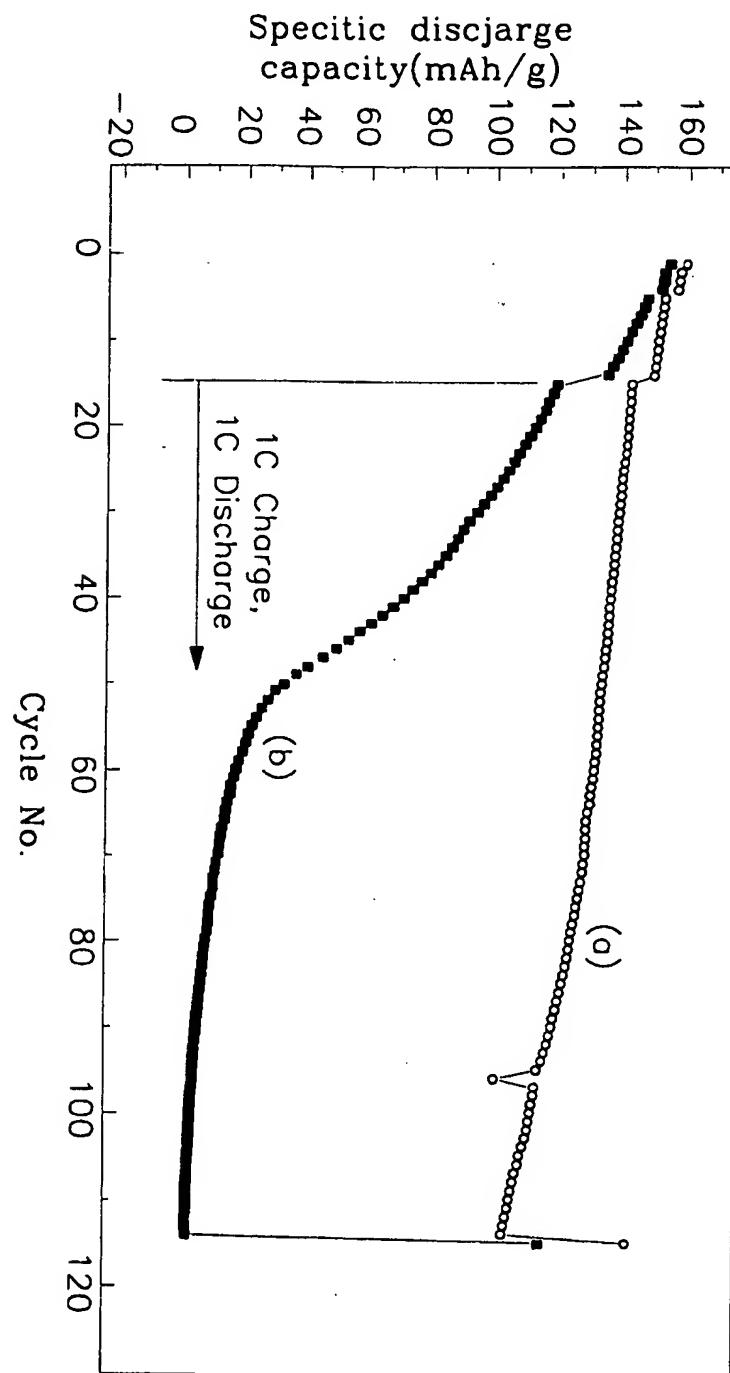
도면 9



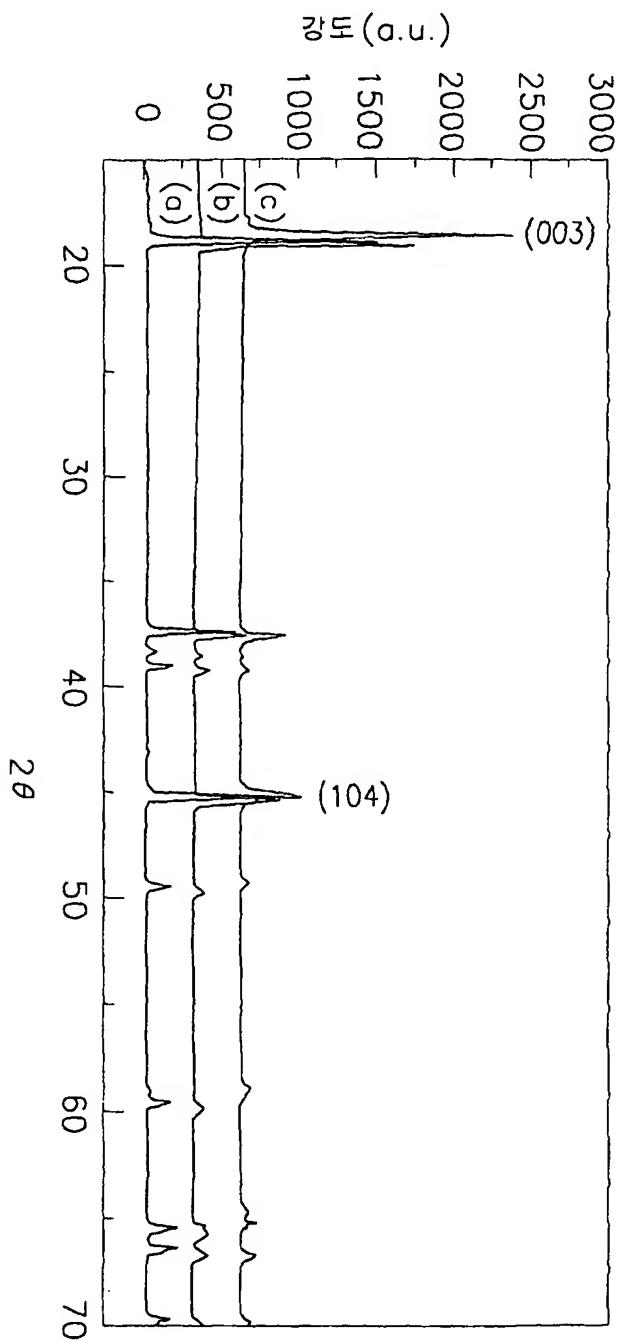
도면 10



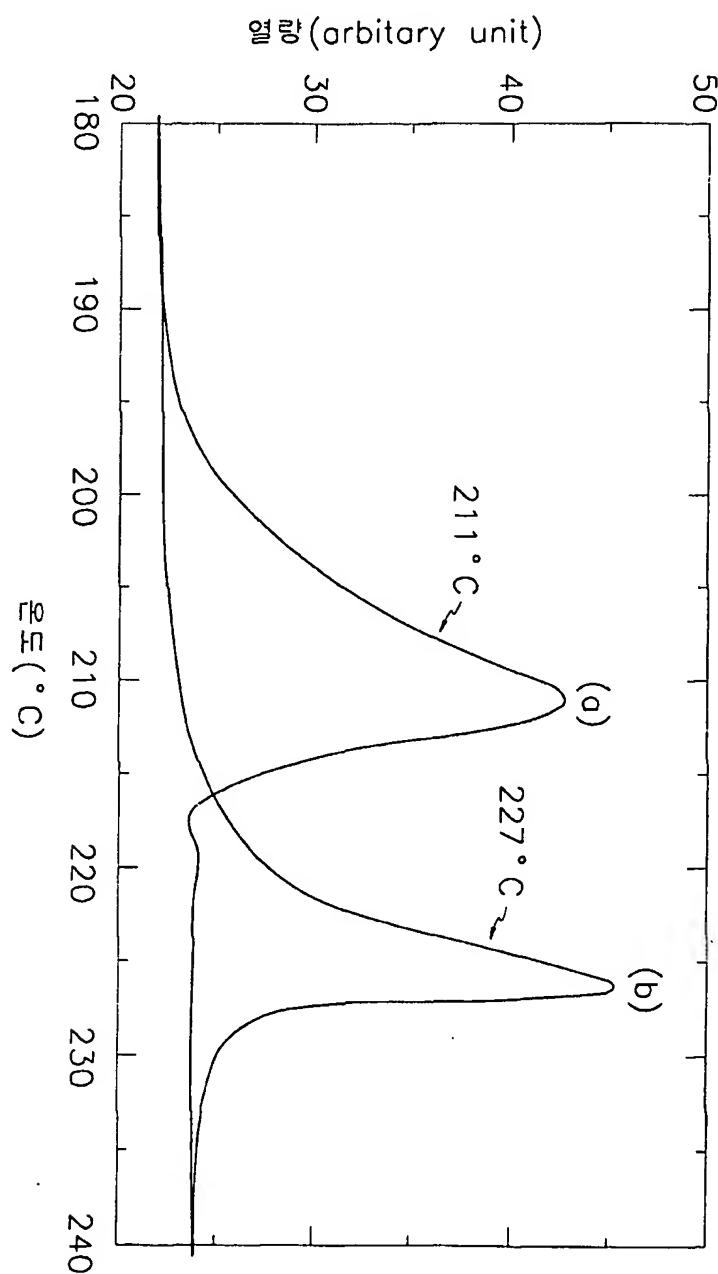
도면 11



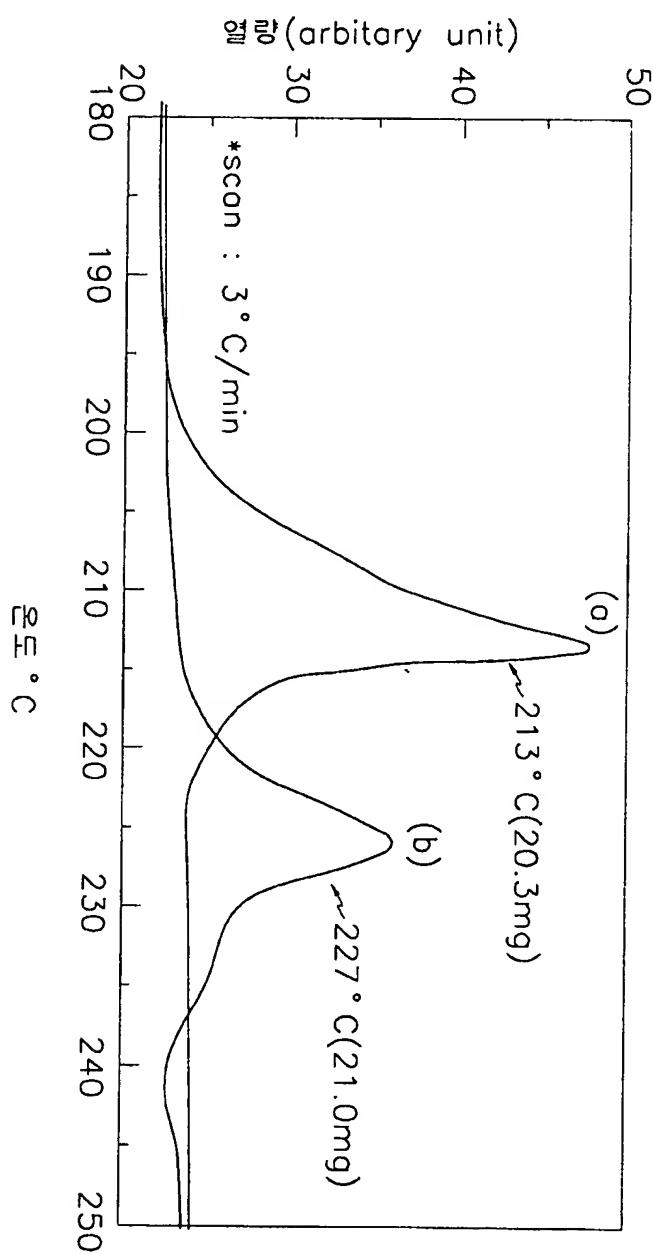
도면 12



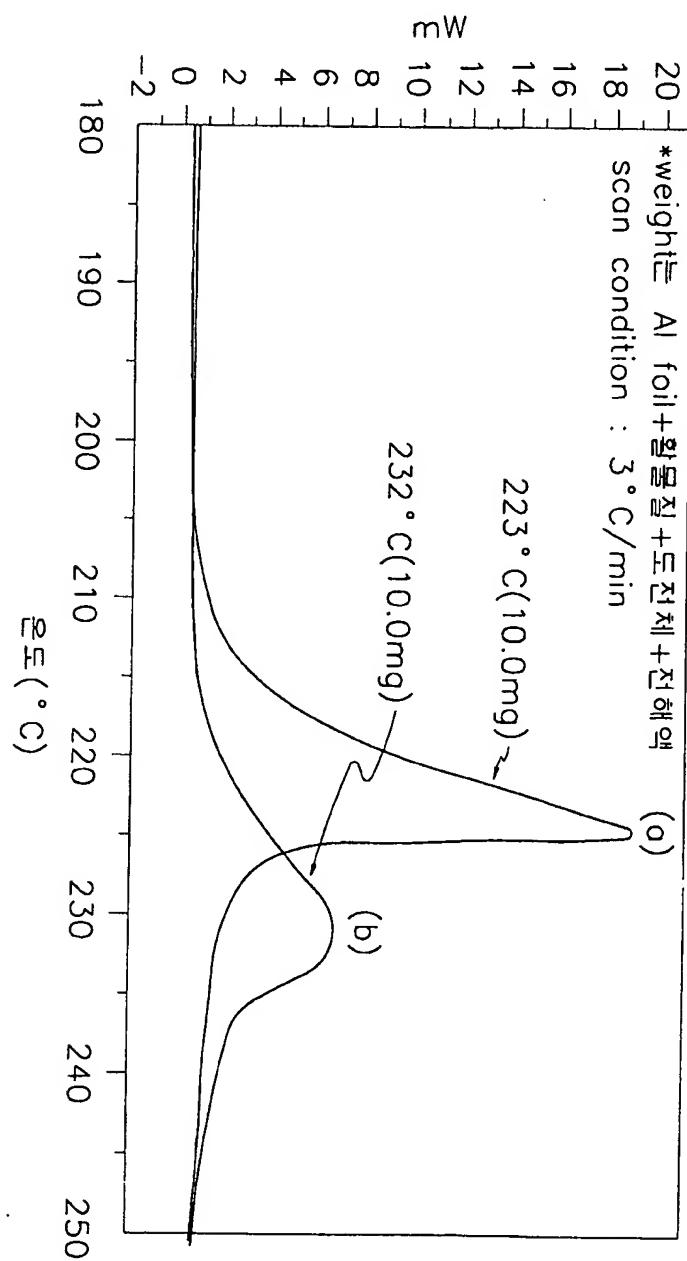
도면 13



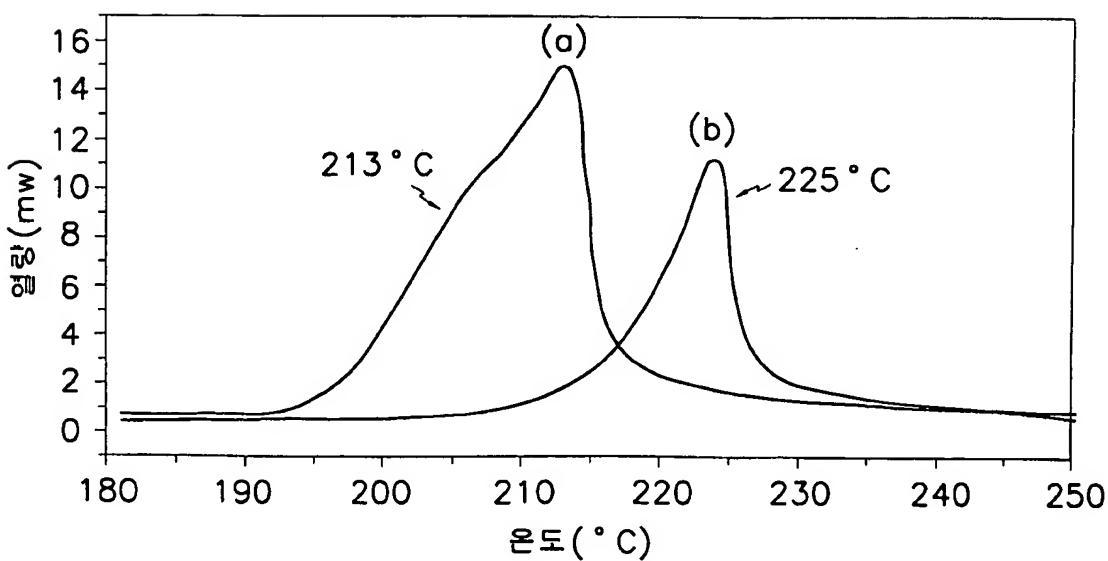
도면 14



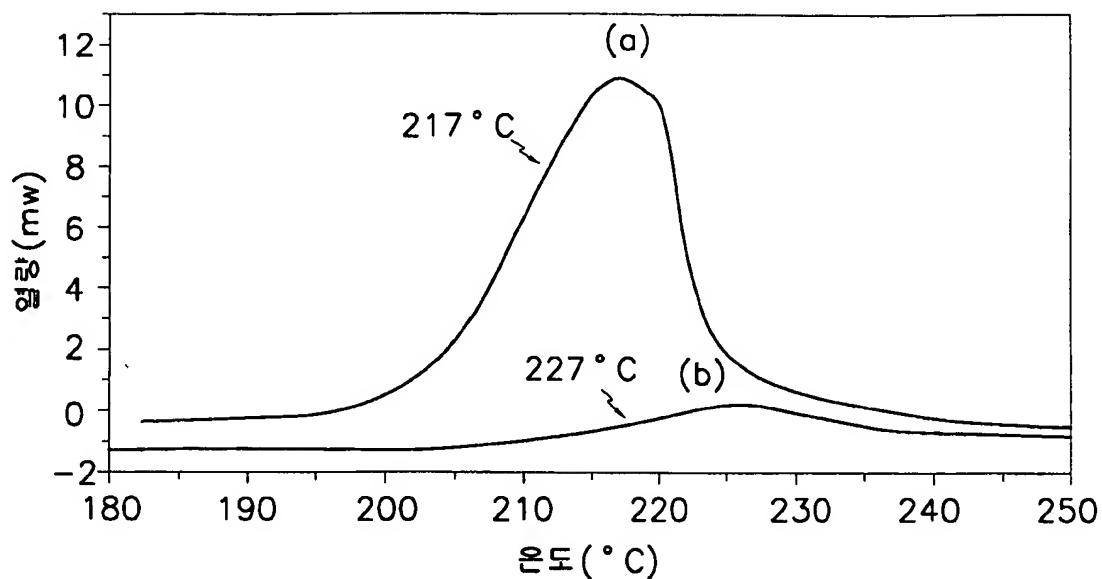
도면 15



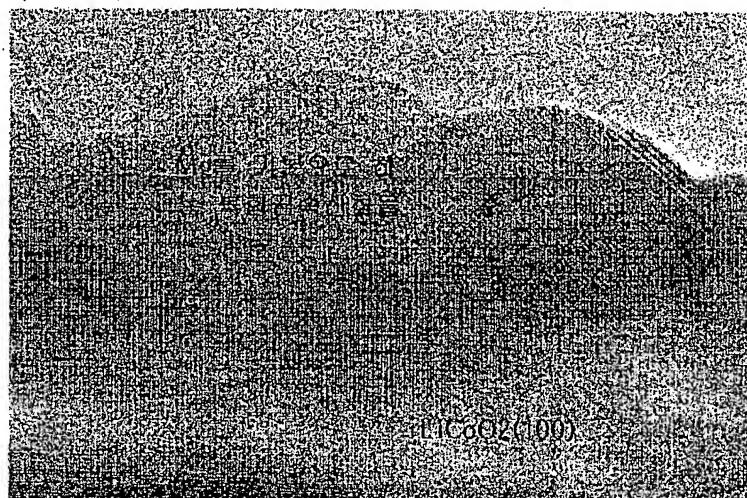
도면 16



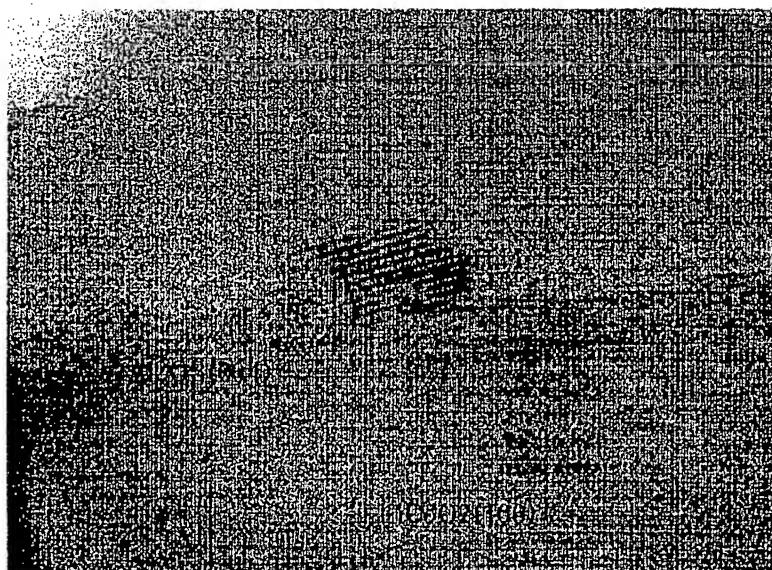
도면 17



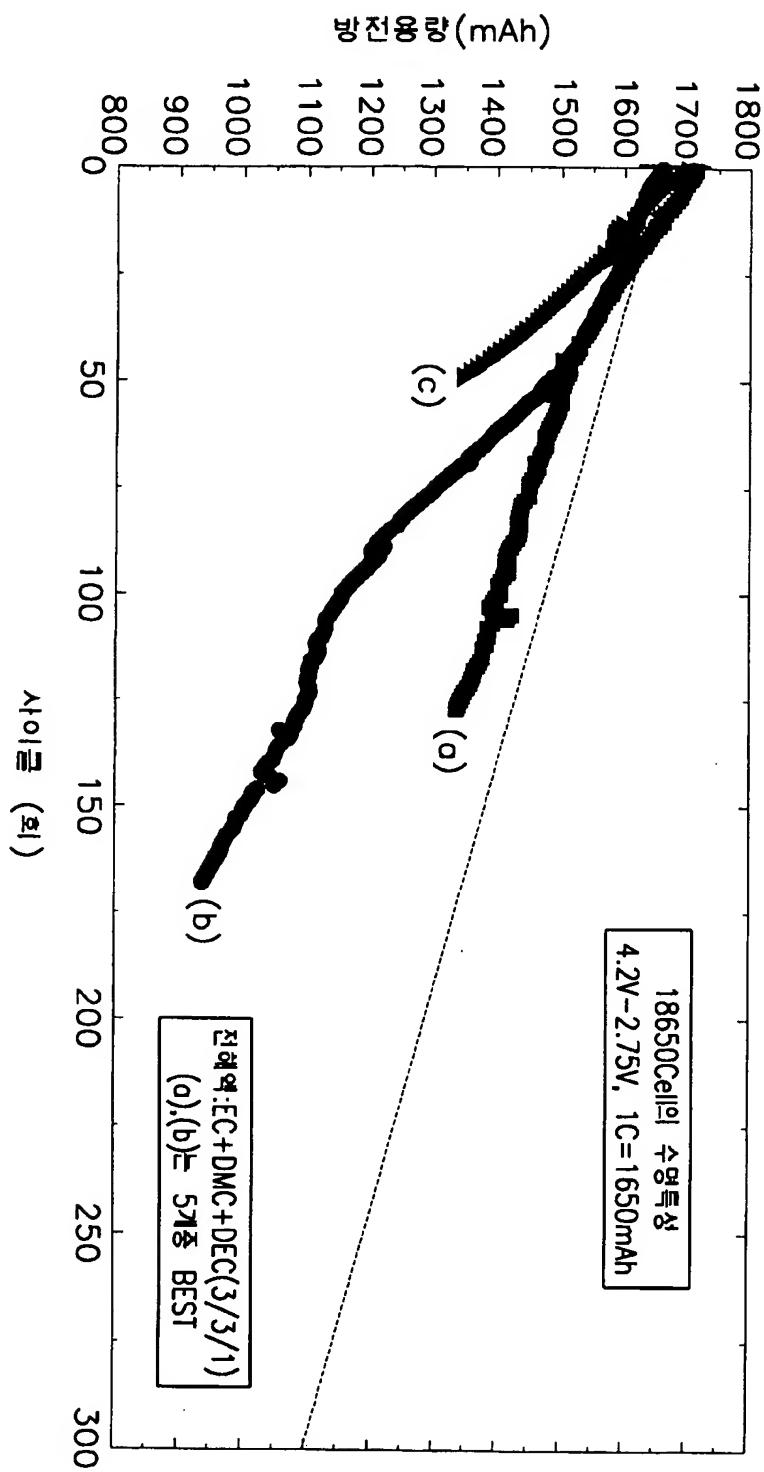
도면 18



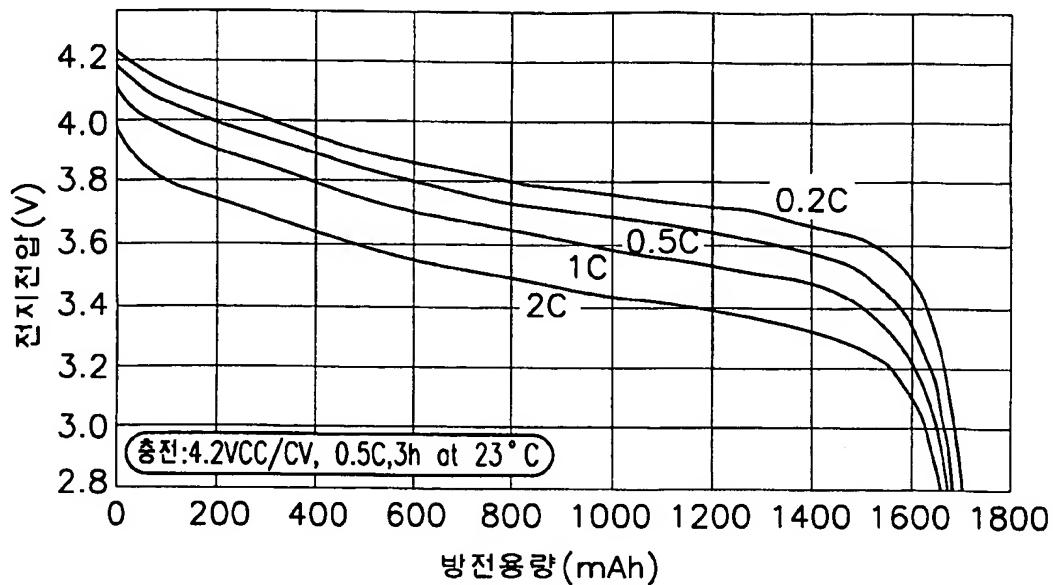
도면 19



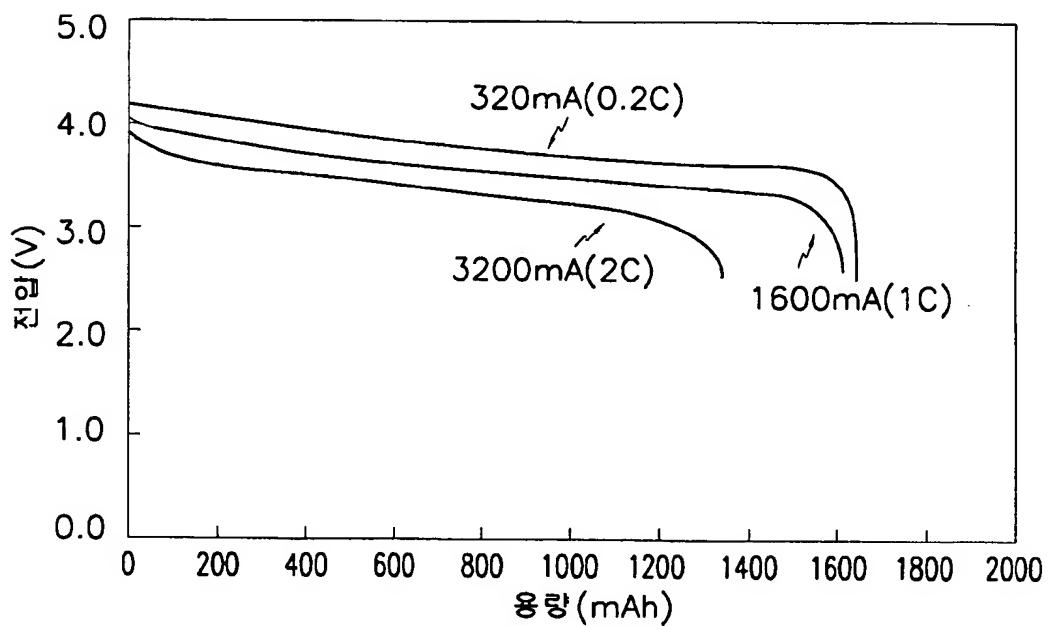
도면 20



도면 21



도면 22



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.